

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Takashi TATSUMI, et al.

GAU:

SERIAL NO: 10/716,427

EXAMINER:

FILED: November 20, 2003

FOR: MESOPOROUS SILICA AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME



REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
Application No. _____ Date Filed _____
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2003-144187	May 21, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. _____ filed _____
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number _____
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. _____ filed _____; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s) _____
☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.
Norman F. Oblon



Vincent K. Shier, Ph.D.

Registration No. 50,552

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 5 月 2 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 4 4 1 8 7
Application Number:

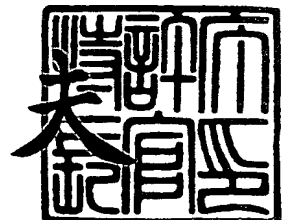
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 4 4 1 8 7]

願 人 味の素株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 1 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 5 1 3 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 MA43958

【特記事項】 特許法第 3 0 条第 1 項の規定の適用を受けようとする特
許出願

【提出日】 平成15年 5月21日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市麻生区上麻生 4 - 2 9 - 1 - 3 0 1

【氏名】 辰巳 敬

【発明者】

【住所又は居所】 東京都渋谷区恵比寿 1 - 2 3 - 1 7 - 6 0 3

【氏名】 吉武 英昭

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市保土ヶ谷区坂本町 1 2 8 F K D ビル 5
0 1

【氏名】 横井 俊之

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市西区楠町 1 6 - 6 クリオ横浜伍番館 1
1 0 7

【氏名】 車 順愛

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区鈴木町 1 - 1 味の素株式会社内

【氏名】 坂本 一民

【特許出願人】

【識別番号】 000000066

【氏名又は名称】 味の素株式会社

【代理人】

【識別番号】 100064687
【弁理士】
【氏名又は名称】 霜越 正夫
【電話番号】 03-5205-2384

【選任した代理人】

【識別番号】 100102668
【弁理士】
【氏名又は名称】 佐伯 憲生
【電話番号】 03-5205-2521

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 049401
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9607453

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 メソポーラスシリカ及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1) で表されるものであることを特徴とするアニオン界面活性剤ミセルによるメソポーラスシリカ作成用途の塩基性シラン。

【化 1】



上記式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基または水素原子を表わし、そして X は直鎖若しくは分岐鎖のアルキレン基を示す。

【請求項 2】 下記 (A)、(B) および (C) の成分から誘導されることを特徴とするメソポーラスシリカ複合体。

- (A) アニオン界面活性剤
- (B) シリケートモノマー
- (C) 塩基性シラン

【請求項 3】 下記 (A)、(B) および (C) の成分から誘導されることを特徴とするメソポーラスシリカ外殻。

- (A) アニオン界面活性剤
- (B) シリケートモノマー
- (C) 塩基性シラン

【請求項 4】 下記 (A)、(B) および (C) の成分から誘導されることを特徴とするメソポーラスシリカ。

- (A) アニオン界面活性剤
- (B) シリケートモノマー
- (C) 塩基性シラン

【請求項 5】 請求項 2 に示される (A)、(B) および (C) の成分を水またはこれと相溶性のある有機溶媒と水との混合溶媒中で混合することを特徴とする均一な大きさのメソ細孔を有するメソポーラスシリカ複合体の製造方法。

【請求項 6】 請求項 5 記載の方法で得られるメソポーラスシリカ複合体を酸

性水溶液または水と相溶性のある有機溶媒あるいはその水溶液で洗浄して成分（A）のアニオン界面活性剤を除去することを特徴とする該メソポーラスシリカ複合体の構造をテンプレートとするメソポーラスシリカ外殻の製造方法。

【請求項 7】 請求項 5 記載の方法で得られるメソポーラスシリカ複合体または請求項 6 記載の方法で得られるメソポーラスシリカ外殻を焼成することを特徴とするメソポーラスシリカの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、塩基性シランを用いることを特徴とするアニオン界面活性剤が構成する自己組織体の構造をテンプレートとするメソポーラスシリカ及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

界面活性剤ミセルを鋳型に用いて、MCM-41 に代表されるメソポーラスシリカは、高い比表面積、均一な細孔径を有し、その構造的特徴から様々な分野に応用されている。現在までにカチオン性、非イオン性界面活性剤によるメソポーラスシリカの合成法が確立されている（下掲特許文献 1）。

【0003】

アニオン性の界面活性剤は、他の 3 種の界面活性剤に比較して、汎用性が高く、価格や種類の多様性の点でメリットがある。しかしながら、アニオン界面活性剤をテンプレートとするメソポーラス金属酸化物については 3 種の界面活性剤と同様な方法では鉄、ニッケル、コバルト等の酸化物において、メソポーラス構造としては 3 次元的に不安定なラメラ構造体の生成が報告されているが（下掲非特許文献 1 および 2）、これを用いたシリカの報告例は見られず、実質的にはアニオン性界面活性剤によるメソポーラスシリカは合成が出来ていなかった。これは、シリケートモノマーとアニオン界面活性剤との親和性の無さが原因で、アニオン界面活性剤が自己組織化するアルカリ性ではシリケートモノマーの重合がミセルあるいは自己組織体界面で起こらず、溶媒バルク中で反応が進行するためと考

えられる。このため生成したシリケートは界面活性剤の存在しないアルカリ条件下での重合と同様に不定形構造体のみが得られると考えられる。

【特許文献1】特開2001-261326号公報

【非特許文献1】辰巳敬ら、Materials Integration, P.50, Vol.13, No.10 (2000)

【非特許文献2】Q. Huo, G. D. Stuckyら、Chem. Mater, 1994, 6, 1176-1191

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、シリケートモノマーと親和性の著しく低いアニオン界面活性剤ミセルによるメソポーラスシリカを合成することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者は前項記載の目的を達成すべく鋭意研究の結果、塩基性シランによりアニオン界面活性剤ミセルとシリケートモノマーとの親和性を高めることができ、延いては、上記の目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

すなわち、本発明は、下記の態様を含む。

1) 下記一般式(1)で表されるものであることを特徴とするアニオン界面活性剤ミセルによるメソポーラスシリカ作成用途の塩基性シラン。

【0007】

【化2】



上記式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基または水素原子を表わし、そしてXは直鎖若しくは分岐鎖のアルキレン基を示す。

【0008】

2) 下記(A)、(B) および (C) の成分から誘導されることを特徴とする

： ；

メソポーラスシリカ複合体。

- (A) アニオン界面活性剤
- (B) シリケートモノマー
- (C) 塩基性シラン

【0 0 0 9】

3) 下記 (A)、(B) および (C) の成分から誘導されることを特徴とするメソポーラスシリカ外殻。

- (A) アニオン界面活性剤
- (B) シリケートモノマー
- (C) 塩基性シラン

【0 0 1 0】

4) 下記 (A)、(B) および (C) の成分から誘導されることを特徴とするメソポーラスシリカ。

- (A) アニオン界面活性剤
- (B) シリケートモノマー
- (C) 塩基性シラン

【0 0 1 1】

5) 前記 (A)、(B) および (C) の成分を水またはこれと相溶性のある有機溶媒と水との混合溶媒中で混合することを特徴とするメソポーラスシリカ複合体の製造方法。

【0 0 1 2】

6) 前記 5) の方法で得られるメソポーラスシリカ複合体を酸性水溶液、水と相溶性のある有機溶媒またはその水溶液で洗浄して成分 (A) のアニオン界面活性剤を除去することを特徴とするメソポーラスシリカ外殻の製造方法。

【0 0 1 3】

7) 前記 5) の方法で得られるメソポーラスシリカ複合体または前記 6) の方法で得られるメソポーラスシリカ外殻を焼成することを特徴とするメソポーラスシリカの製造方法。

【0 0 1 4】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0015】

本発明に使用される成分（A）のアニオン界面活性剤には、特別の制限は無く、以下に例示説明する種々のアニオン界面活性剤が使用できる。

【0016】

カルボン酸塩型陰イオン界面活性剤としては、例えば、アルキルカルボン酸塩型、N-アシルアミノカルボン酸塩型、エーテルカルボン酸塩型等の界面活性剤が挙げられる。

【0017】

アルキルカルボン酸塩型陰イオン界面活性剤において、そのアルキル基は、炭素原子数6～22の飽和又は不飽和脂肪酸のアルキル基であり、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸などの単一組成の脂肪酸が挙げられ、この他にヤシ油脂肪酸、牛脂脂肪酸、硬化牛脂脂肪酸、ヒマシ油脂肪酸、オリーブ油脂肪酸、パーム油脂肪酸などの天然より得られる混合脂肪酸あるいは合成により得られる脂肪酸（分岐脂肪酸を含む）によるアルキル基であってもよい。また、本発明におけるアルキル基としては水素を任意の割合でフッ素に置換したフルオロアルキル基でもよい。

【0018】

N-アシルアミノカルボン酸塩型陰イオン界面活性剤において、そのアシル基は、炭素原子数8～22の飽和又は不飽和脂肪酸のアシル残基であり、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸などの単一組成の脂肪酸のアシル残基が挙げられ、この他にヤシ油脂肪酸、牛脂脂肪酸、硬化牛脂脂肪酸、ヒマシ油脂肪酸、オリーブ油脂肪酸、パーム油脂肪酸などの天然より得られる混合脂肪酸あるいは合成により得られる脂肪酸（分岐脂肪酸を含む）によるアシル残基であってもよい。そして、これが結合するアミノカルボン酸は、例えば、グルタミン酸、アスパラギン酸、システイン酸、ホモシステイン酸などの酸性アミノ酸、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、フェニルアラニン、トリプトファン、ザルコシン、 β -アラニン、 γ -アミノ

酪酸、ε-アミノカプロン酸、セリン、ホモセリン、チロシン、プロリン、ヒドロキシプロリン、シスチン、システイン、メチオニンなどの中性アミノ酸、リジン、オルニチン、アルギニンなどの塩基性アミノ酸等である。これらのアシルカルボン酸は、光学活性体及びラセミ体のいずれも用いることができる。

【0019】

また、エーテルカルボン酸塩型陰イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、ポリグリセリルアルキルエーテル酢酸塩などが挙げられ、具体的には例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル酢酸塩、ポリオキシエチレントリデシルエーテル酢酸塩などが挙げられる。

【0020】

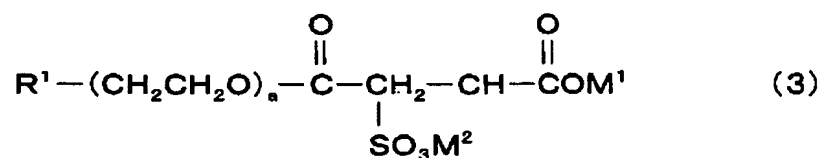
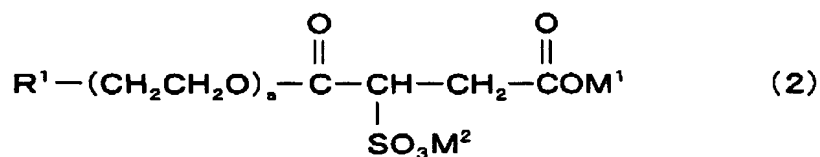
スルホン酸塩型陰イオン界面活性剤としては、例えば、スルホコハク酸塩型陰イオン界面活性剤、アルキルスルホン酸塩型、エステルスルホン酸塩型、N-アシルアミノスルホン酸塩型などの一塩基酸タイプ有機スルホン酸塩型陰イオン界面活性剤、等が挙げられる。

【0021】

上記スルホコハク酸塩型陰イオン界面活性剤は、次の一般式(2)または(3)で表される、高級アルコールもしくはそのエトキシレートのスルホコハク酸エステル又は高級脂肪酸アミド由来のスルホコハク酸エステルあるいはこれらの塩が挙げられる。

【0022】

【化3】



【0023】

上記式中、 R^1 は、 R^2-O- 、又は $R^3-CONH-$ を示し（ここに、 R^2 は炭素原子数 8～22 の直鎖又は分岐鎖のアルキル又はアルケニル基を、そして R^3 は炭素原子数 7～21 の直鎖又は分岐鎖のアルキルまたはアルケニル基を示す）、 M^1 及び M^2 はそれぞれ独立に水素原子又はアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム及び有機アンモニウムから選ばれる陽イオンを示し、そして a は 0～20 の整数を示す。

【0024】

具体的には、例えば、ウンデシレノイルアミドエチルスルホコハク酸塩、スルホコハク酸ポリオキシエチレンラウロイルエタノールアミドエステル塩、スルホコハク酸ラウリル塩、ポリオキシエチレンスルホコハク酸ラウリル塩、オレイン酸アミドスルホコハク酸塩などが挙げられる。

【0025】

また、上記一塩基酸タイプ有機スルホン酸塩型陰イオン界面活性剤としては、炭素原子数 8～22 の直鎖又は分岐鎖のアルキル又はアルケニルスルホン酸塩、炭素原子数 10～16 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸塩、及びアシル基が炭素原子数 8～22 の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和脂肪酸残基である N -アシルスルホン酸塩又は O -アシルスルホン酸塩である。

【0026】

具体例を挙げると、アルカンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アシルメチルタウリン塩、イセチオン酸脂肪酸エステル塩、 α -スルホン化脂肪酸エステル塩などである。

【0027】

硫酸エステル塩型陰イオン界面活性剤としては、例えば、アルキル硫酸塩、エーテル硫酸塩などの界面活性剤が挙げられる。

【0028】

上記アルキル硫酸塩型陰イオン界面活性剤は、炭素原子数 8～22 の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和の高級アルコールと硫酸とのエステルの塩であり、例えば、ラウリル硫酸塩、ミリスチル硫酸塩、オレイル硫酸塩などが挙げられる。

： ；

【0029】

また、上記エーテル硫酸塩型陰イオン界面活性剤は、前記アルキル硫酸塩のアルキレンオキサイド付加型であり、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンミリスチルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンオレオイルエーテル硫酸塩などが挙げられる。

【0030】

リン酸塩型陰イオン界面活性剤としてはモノアルキル若しくはモノアルケニルリン酸塩、ジアルキル若しくはジアルケニルリン酸塩が挙げられ、アルキル若しくはアルケニル基としては、炭素原子数8～22の飽和又は不飽和脂肪酸のアルキル若しくはアルケニル残基であり、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸などの単一組成の脂肪酸のアルキル若しくはアルケニル残基が挙げられ、この他にヤシ油脂肪酸、牛脂脂肪酸、硬化牛脂脂肪酸、ヒマシ油脂肪酸、オリーブ油脂肪酸、パーム油脂肪酸などの天然より得られる混合脂肪酸あるいは合成により得られる脂肪酸（分岐脂肪酸を含む）によるアルキル若しくはアルケニル残基であってもよい。

【0031】

これら各種陰イオン界面活性剤の塩基成分としては、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオールなどの有機アミン、アンモニアなどの無機アミン及びリジンオルニチン、アルギニンなどの塩基性アミノ酸、等が挙げられる。これら塩基成分は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0032】

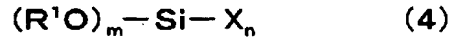
本発明に使用する成分（B）のシリケートモノマーは、アルコキシシラン（ケイ素アルコキシド）あるいは水ガラス、コロイダルシリカ、煙状シリカ、沈降シリカなどである。これらの中では、アルコキシシラン、水ガラスおよびコロイダルシリカが好ましく、さらにこれらの中ではアルコキシシランが好ましい。

【0033】

アルコキシシランは、下記一般式(4)で示される。

【0034】

【化4】



【0035】

ここに、mは2～4の整数、nは0～2の整数、m+n=4、そしてXは水素原子またはR²を表す。R¹およびR²は直鎖または分岐鎖のアルキル基、アルキレン基またはアラルキル基を表す。例えば、R¹またはR²として、水素、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルコキシシラン等が使用できる。それらの中ではR¹=R²=メチルまたはエチル基のアルコキシシラン、が好ましく、R¹=R²=エチル基であるオルトケイ酸テトラエチル(TEOS)がより好ましい。

【0036】

本発明に使用される成分(C)の塩基性シランは、例えば、アミノ基含有アルコキシシランで、これらの中では、例えば、下記一般式(1)で表される末端アミノアルキルトリアルコキシシランが好ましく、さらにこれらの中では3-アミノプロピルトリエトキシシラン(APTES)あるいは3-アミノプロピルトリメトキシシラン(APTMS)が好ましい。

【0037】

【化5】



【0038】

上記式中、R¹、R²およびR³は直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基または水素原子を表わし、そしてXは直鎖若しくは分岐鎖のアルキレン基を示す。

【0039】

R¹の炭素原子数は、特に制限しないが、反応のし易さと脱離物がミセル構造を阻害しない見地から、好ましくは0～10である(0はHであることを示す)

： ；

。R² および R³ の炭素原子数は、アニオン界面活性剤のマイナスチャージと静電相互作用しなくてはならないので、0～10 とすることができ、好ましくは 0～5 である（0 は H であることを示す）。また、X としては、空間制御の観点が必要であり、様々な構造を取って構わない。炭素鎖とした場合の炭素原子数は、特に制限を設けませんが、ミセル構造とシリカ層との空間制御と構造固定の見地から、好ましくは 1～10 である。

【0 0 4 0】

これらの材料を使用して製造されるメソポーラスシリカ複合体、メソポーラスシリカ外殻およびメソポーラスシリカの関係を図 1 に例示する。

【0 0 4 1】

メソポーラスシリカ複合体の製造方法は、通常成分（A）、（B）および（C）の溶媒中での混合法が利用できる。一般的には成分（A）を溶媒に溶解したものに成分（B）と成分（C）とを混合した後一定時間所定の温度において静置することにより製造される。

【0 0 4 2】

メソポーラスシリカ複合体の製造に使用される溶媒としては、通常水またはこれと相溶性のある有機溶媒と水との混合物を含む溶媒を使用することができ、成分（A）のアニオン界面活性剤の自己組織体生成を促進する観点で、好ましくは水単独ないしはアニオン界面活性剤の溶解性向上のための各種アルコール類との混合溶媒であり、より好ましくは水単独、水-エタノールまたは水-メタノールの混合溶媒である。

【0 0 4 3】

メソポーラスシリカ複合体の製造温度は、通常室温から溶媒の沸騰温度の範囲で行われ、混合および反応促進の観点で、好ましくは成分（A）のアニオン界面活性剤のクラフト温度以上であり、より好ましくは 50～100℃である。

【0 0 4 4】

メソポーラスシリカ複合体の製造時間は、通常 1～168 時間の範囲で行われ、塩基性条件下でのシリケートモノマーの加水分解、縮重合の観点で、好ましくは 24～96 時間であり、より好ましくは 48～72 時間である。

【0045】

メソポーラスシリカ複合体の製造 pH は、通常 3 以下、8 以上の範囲で行われ、塩基性条件下でのシリケートモノマーの加水分解、縮重合の進行促進、及び成分 (C) のアミノ基がプロトン化され、成分 (A) のアニオン界面活性剤の頭部と相互作用可能になるという観点で、好ましくは 8 以上であり、より好ましくは 9～10 である。

【0046】

本発明のメソポーラスシリカ複合体の製造において、成分 (A) のアニオン界面活性剤は 1 種または 2 種以上を併用してもよく、3 次元ミセル構造を取れさえすれば如何なる濃度でも選択できるが、溶液中の濃度は、通常 0.01～30 重量%であり、好ましくは 0.2～10 重量%、更に好ましくは 1.2～2.0 重量%である。

【0047】

また、成分 (A)、(B) および (C) の合計に対する成分 (A) の割合は通常 0.01～50 モル%、好ましくは 0.05～20 モル%、さらに好ましくは 1～10 モル%である。

【0048】

本発明のメソポーラスシリカ複合体の製造において、成分 (B) のシリケートモノマーの成分 (A)、(B) および (C) 合計に対する割合は、通常 0.1～98 モル%、好ましくは 1～95 モル%、さらに好ましくは 10～90 モル%である。

【0049】

本発明のメソポーラスシリカ複合体の製造において、成分 (C) の塩基性シランの成分 (A)、(B) および (C) 合計に対する割合は、通常 0.1～98 モル%、好ましくは 1～95 モル%、さらに好ましくは 10～90 モル%である。

【0050】

本発明のメソポーラスシリカ複合体の製造において、成分 (B) と (C) の合計に対する、成分 (C) の割合は、1～90 モル%、好ましくは 5～80 モル%、さらに好ましくは 10～70 モル%である。

【0051】

また、本発明のメソポーラスシリカ複合体の製造において、成分（A）に対する成分（C）の割合はモル比で0.5～20、好ましくは1～10である。

【0052】

このようにして製造されるメソポーラスシリカ複合体の生成確認は、粉末X線回折により行うことができる。また、このようにして製造されるメソポーラスシリカ複合体は、酸性水溶液、水と相溶性のある有機溶媒あるいはその水溶液で洗浄して本発明のメソポーラスシリカ外殻としたり、焼成してメソポーラスシリカとする他に、水分および溶媒保持体として化粧品成分や塗料、建築材料その他各種複合材料に使用することが期待される。また、フィルムや薄膜に使用することが期待される。

【0053】

メソポーラスシリカ複合体を更に、酸性水溶液、水と相溶性のある有機溶媒もしくはその水溶液で洗浄すると、メソポーラスシリカ外殻を製造することができる。

【0054】

酸処理溶媒は、通常様々な溶媒が使用することができ、メソポーラスシリカ外殻の構造保持の観点で、好ましくは極性溶媒であり、より好ましくは水やアルコールである。

【0055】

酸処理温度は、通常室温から溶媒の沸騰温度の範囲で行われ、メソポーラスシリカ外殻の構造保持、メソポーラスシリカ外殻の収率、及び酸処理溶媒の沸点の観点で、好ましくは室温～100℃であり、より好ましくは室温～80℃である。

【0056】

酸処理時間は、通常1～72時間の範囲で行われ、メソポーラスシリカ外殻の構造保持及びメソポーラスシリカ外殻の収率の観点で、好ましくは8～48時間であり、より好ましくは24～48時間である。

【0057】

：

酸処理 pH は、通常 0 ～ 4 の範囲で行われ、メソポーラスシリカ外殻の構造保持及びメソポーラスシリカ外殻の収率の観点で、好ましくは 0 ～ 2 であり、より好ましくは 0 ～ 1 である。

【0058】

酸処理に使用される酸としては、通常に存在する酸を種々使用することができる。例えば、塩酸、酢酸、硝酸、硫酸、シュウ酸及びリン酸であり、メソポーラスシリカ外殻の収率の観点で、好ましくは塩酸、酢酸、硝酸及び硫酸であり、より好ましくは塩酸及び酢酸である。

【0059】

このようにして製造されるメソポーラスシリカ外殻生成の確認は、粉末 X 線回折、窒素吸着・脱着測定、電子顕微鏡観察などにより行うことができる。また、このようにして製造されるメソポーラスシリカ外殻は、メソポーラスシリカとする他に、成分 (C) のアミノ基を吸着基としアニオン界面活性剤の自己組織化構造をテンプレートとして得られたメソポーラス空間との相互作用を利用して混合物からの特定分子の吸着分離材料あるいは特定物質を吸着した複合体として使用されることが期待される。また、フィルムや薄膜に形態を変化させて使用できる可能性も期待される。

【0060】

ソポーラスシリカ外殻またはメソポーラスシリカ複合体は焼成すると、メソポーラスシリカを製造することができる。

【0061】

焼成温度は、通常 300 ～ 900℃ の範囲で行われ、メソポーラスシリカの構造保持及び界面活性剤の完全除去の観点で、好ましくは 400 ～ 650℃ であり、より好ましくは 500 ～ 600℃ である

【0062】

焼成時間は、通常 2 ～ 24 時間の範囲で行われ、界面活性剤の完全除去の観点で、好ましくは 4 ～ 12 時間であり、より好ましくは 6 ～ 10 時間である。

【0063】

このようにして製造されるメソポーラスシリカは、従来公知の製造法によるも

： ；

のと同じく、触媒、吸着剤等として使用することができる。

【0064】

触媒や吸着剤などとして使用する場合、本発明のメソポーラス複合体、メソポーラスシリカ外殻、およびメソポーラスシリカは、差支えがなければ、それらの2種または3種を組合せて同時に使用することができる。

【0065】**【実施例】**

以下、実施例を記載して本発明を更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0066】

以下、先ず、界面活性剤としてドデシル硫酸ナトリウム（SDS）を用いた場合を説明する。

【0067】**実施例1 メソポーラスシリカ複合体の製造**

界面活性剤Sodium dodecyl sulfate（SDS）1.447 gをイオン交換水（162 g）－エタノール（46.1 g）混合溶媒に加え、均一な溶液になるまで60℃で攪拌した後、3-aminopropyltriethoxysilane（APTES）5.5 gとtetraethyl orthosilicate（TEOS）5.2 gの混合物を加えてさらに1時間攪拌した。水溶液の攪拌を止めて100℃で2日間静置したところ、水溶液中に白色沈殿が析出した。この沈殿を吸引濾過により濾別し、100℃で一夜乾燥してメソポーラスシリカ複合体を得た。

【0068】

図2（a）に示したように、XRDよりこの複合体は周期構造規則性が高いことが示唆されたが、メソ構造を同定する高次回折線は不明瞭であり、メソ孔のチャンネルがディスオーダーに配列した構造であると考えられる。

【0069】**実施例2 メソポーラスシリカ外殻の製造**

実施例1で製造したメソポーラスシリカ複合体1 gのエタノール50 ml溶液に、35%濃塩酸5.2 gを加え、室温で2時間攪拌した。その後濾別により粉

体を回収した。界面活性剤抽出除去率を向上させるためにこの操作を2回繰返した。100℃で一夜乾燥してメソポーラスシリカ外殻を得た。

【0070】

図2(b)に示したように、XRDより酸処理後のサンプルは、メソポーラスシリカ複合体と同様に周期構造規則性が高いことが示唆されたが、メソ構造を同定する高次回折線は不明瞭であり、メソ孔のチャンネルがディスオーダーに配列した構造であると考えられる。図3(a)に示したように、酸処理後のサンプルのN₂吸着・脱着等温線はIV型を示し、均一な細孔径分布を示した。比表面積(BET法)及び平均細孔径(D-H法)はそれぞれ、274 m²/g及び3.2 nmであった。また、CHNS元素分析結果より、酸処理により抽出除去できたアニオン界面活性剤、成分(A)、は89%であった。¹³C CP-MAS NMRにより10 α 、21 β 、43 γ ppmに $\equiv Si-\alpha CH_2 \beta CH_2 \gamma CH_2 NH_3 Cl^-$ に帰属されるC原子の共鳴ピークが観測され、アミノプロピル基がメソポーラスシリカ外殻内に分解せずに存在していることが確認できた。N₂吸着・脱着測定の結果を合わせれば、アミノプロピル基は酸処理後に残存しているアミノプロピル基も含有量は3.4 mmol/g、表面密度は7.5 nm⁻²であることが判明した。

【0071】

これらの結果より、得られたメソポーラスシリカ外殻は成分(C)のアミノ基を吸着基とした特定分子の吸着分離材料あるいは特定物質を吸着した複合体として使用されることが期待される。

【0072】

実施例3 メソポーラスシリカの製造

実施例1で製造したメソポーラスシリカ複合体を550℃で10時間焼成してメソポーラスシリカを得た。

【0073】

図2(c)に示したように、XRDよりメソポーラスシリカはメソポーラスシリカ複合体と同様に周期構造規則性が高いことが示唆されたが、メソ構造を同定する高次回折線は不明瞭であり、メソ孔のチャンネルがディスオーダーに配列し

た構造であると考えられる。TEM像は、規則性の低いメソチャンネルの配列であるWormhole（虫食い穴）構造を示し、XRDの結果と一致した。図3（b）に示したように、焼成後のサンプルの N_2 吸着・脱着等温線はIV型を示し、均一な細孔径分布を示した。比表面積（BET法）及び平均細孔径（D-H法）はそれぞれ、 $501\text{ m}^2/\text{g}$ 及び 3.3 nm であった。

【0074】

次に、界面活性剤としてN-ラウロイル-L-グルタミン酸を用いた場合を説明する。

【0075】

実施例 4

界面活性剤N-ラウロイル-L-グルタミン酸 0.7 g をイオン交換水 110 g に加え、均一な溶液となるまで 60°C で攪拌した後、3-aminopropyltrimethoxysilane（APTMS）を 0.9 g とtetraethyl orthosilicate（TEOS） 7.5 g の混合物を加えてさらに 20 分間攪拌した。

【0076】

水溶液の攪拌を止めて 60°C で一日間静置したところ、水溶液中に白色沈殿が析出した。この沈殿を吸引濾過により濾別し、 100°C で一夜乾燥して多孔メソポーラスシリカ複合体を得た。このメソポーラスシリカ複合体を 600°C で 6 時間焼成して目的のメソポーラスシリカを得た。

【0077】

実施例4のメソポーラスシリカについて得られたX線回折パターンには、 $2\theta = 1 \sim 3$ の領域に見られる二本の回折ピークが観測され、それぞれ3d-Cubic Pm3n構造の200と210に指数付けされるものである（図4）。このように、実施例4のメソポーラスシリカにおいて、3d-Cubic Pm3n構造の三次元チャンネルが形成されていることが確認された。

【0078】

また、実施例4のメソポーラスシリカについて得られた N_2 吸着等温線を図5、D-H法により求めた細孔分曲線を図6に示す。さらに、これらの測定結果に基づいて得られたBET比表面積、中心細孔直径および細孔容積はそれぞれ 96

3 m²/g、750 mm³/g および 2.8 nm あった。これらの結果から、実施例 4 のメソポーラスシリカにおいて、表面積が大きく且つ十分に均一な細孔構造が形成されていることが確認された。

【0079】

実施例 5

界面活性剤 N-ラウロイル-L-グルタミン酸 0.7 g をイオン交換水 110 g に加え、均一な溶液となるまで 60℃ で攪拌した後、3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS) を 1.4 g と tetraethyl orthosilicate (TEOS) 10.4 g の混合物を加えてさらに 20 分間攪拌した。

【0080】

水溶液の攪拌を止めて 60℃ で一日間静置したところ、水溶液中に白色沈殿が析出した。この沈殿を吸引濾過により濾別し、100℃ で一夜乾燥してメソポーラスシリカ複合体を得た。このメソポーラスシリカ複合体を 600℃ で 6 時間焼成して目的メソポーラスシリカを得た。

【0081】

実施例 5 のメソポーラスシリカについて得られた X 線回折パターンを図 7 に示す。図 7 中、 $2\theta = 1 \sim 5$ の領域に見られる三本の回折ピークはそれぞれ 2d-Hexagonal p6mm 構造の 10、11 と 20 に指数付けされるものである。このように、実施例 5 のメソポーラスシリカにおいて、2d-Hexagonal p6mm 構造の二次元チャンネルが形成されていることが確認された。

【0082】

また、実施例 5 のメソポーラスシリカについて得られた N₂ 吸着等温線を図 8、D-H 法により求めた細孔分曲線を図 9 に示す。さらに、これらの測定結果に基づいて得られた BET 比表面積、中心細孔直径および細孔容積はそれぞれ 795 m²/g、498 mm³/g および 2.3 nm あった。これらの結果から、実施例 5 のメソポーラスシリカにおいて、表面積が大きく且つ十分に均一な細孔構造が形成されていることが確認された。

【0083】

実施例 6 ~ 12 および比較例 1 ~ 4

実施例1と同様な方法で、成分 (B) と (C) とのモル比を変動させた結果を下記第 1 表に示す。この表において成分としては実施例1と同様に (A) は SDS、(B) は TEOS、そして (C) は APTES を用いた。

【0084】

【表 1】

第1表

	各成分のモル比			シリカ構造の規則性に関するコメント		
	成分 (A)	成分 (B)	成分 (C)	複合体	外殻	ポーラスシリカ
比較例1	0.1	0.0	1.0	× (沈殿物なし)	—	—
比較例2	0.1	0.1	0.9	× (沈殿物なし)	—	—
比較例3	0.1	0.2	0.8	△ (層状)	× (崩壊)	× (崩壊)
実施例6	0.1	0.3	0.7	○	○	○
実施例7	0.1	0.4	0.6	◎	◎	◎
実施例8	0.1	0.5	0.5	◎	◎	◎
実施例9	0.1	0.6	0.4	◎	◎	◎
実施例10	0.1	0.7	0.3	◎	◎	◎
実施例11	0.1	0.8	0.2	○	○	○
実施例12	0.1	0.9	0.1	○	○	○
比較例4	0.1	1.0	0.0	× (沈殿物なし)	—	—

○: 粉末X線ピークを有する。◎: 粉末X線ピークが特に鋭敏。

【0085】

比較例 4 に明らかな様に本発明の基本物質である成分 (C) が存在しない場合 SDS の自己組織構造をテンプレートとする規則的なシリカ構造の生成は認められなかった。同様の結果は実施例 4 から成分 (C) を除去した場合にも認められ規則的なシリカ構造の生成には成分 (C) の塩基性シランである APTES が必須であった。

【0086】

さらに、表の比較例 1, 2, 3 に認められるように成分 (B) に対し成分 (C) が余りに過剰である場合も規則的なシリカ構造の生成は認められなかった。

【0087】

【発明の効果】

塩基性シランを用いることにより、従来報告例の無かったアニオン性界面活性剤ミセルによる構造規則性の高いメソポーラスシリカを初めて合成することに成功した。界面活性剤ミセルを用いた様々な金属酸化物のメソポーラスシリカの合

成に新たなルートが加わることになり、メソポーラスシリカの合成の飛躍的な発展が期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の 3 つの材料並びにメソポーラスシリカ複合体、メソポーラスシリカ外殻およびメソポーラスシリカの関係を例示する。

【図 2】

メソポーラスシリカ複合体、メソポーラスシリカ外殻およびメソポーラスシリカの X 線回折図を示す。

【図 3】

メソポーラスシリカ外殻およびメソポーラスシリカの N₂ 吸着・脱着等温曲線を示す。なお、細孔径分布を併示する。

【図 4】

メソポーラスシリカの X 線回折パターンを示す。

【図 5】

メソポーラスシリカの N₂ 吸着等温線を示す。

【図 6】

メソポーラスシリカの細孔分布曲線を示す。

【図 7】

メソポーラスシリカの X 線回折パターンを示す。

【図 8】

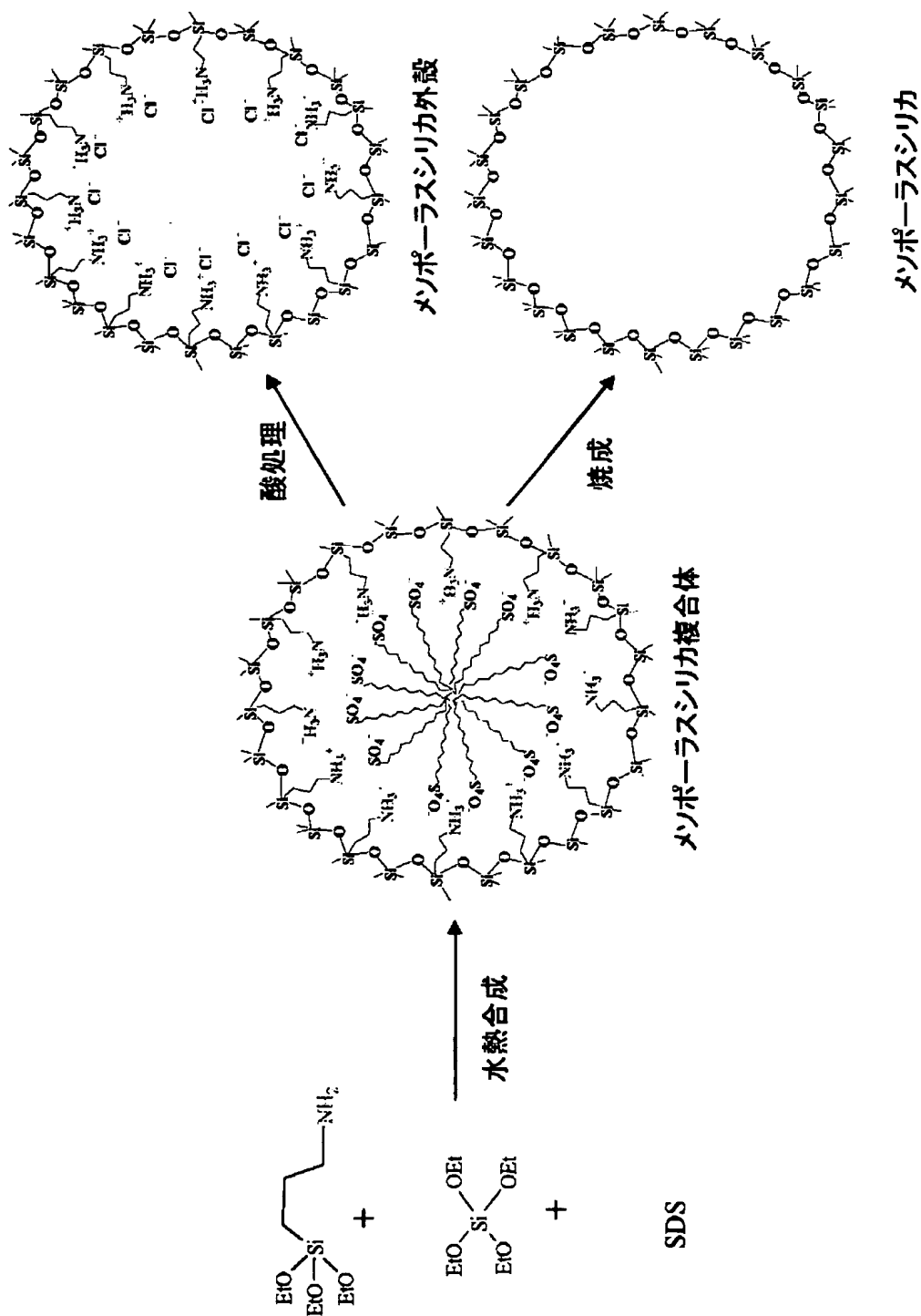
メソポーラスシリカの N₂ 吸着等温線を示す。

【図 9】

メソポーラスシリカの細孔分布曲線を示す。

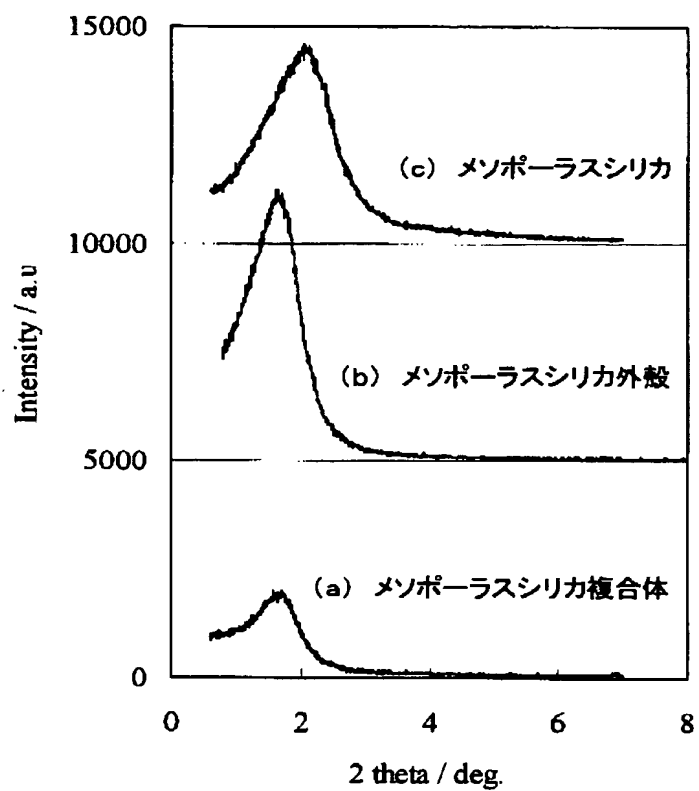
【書類名】 図面

【図 1】

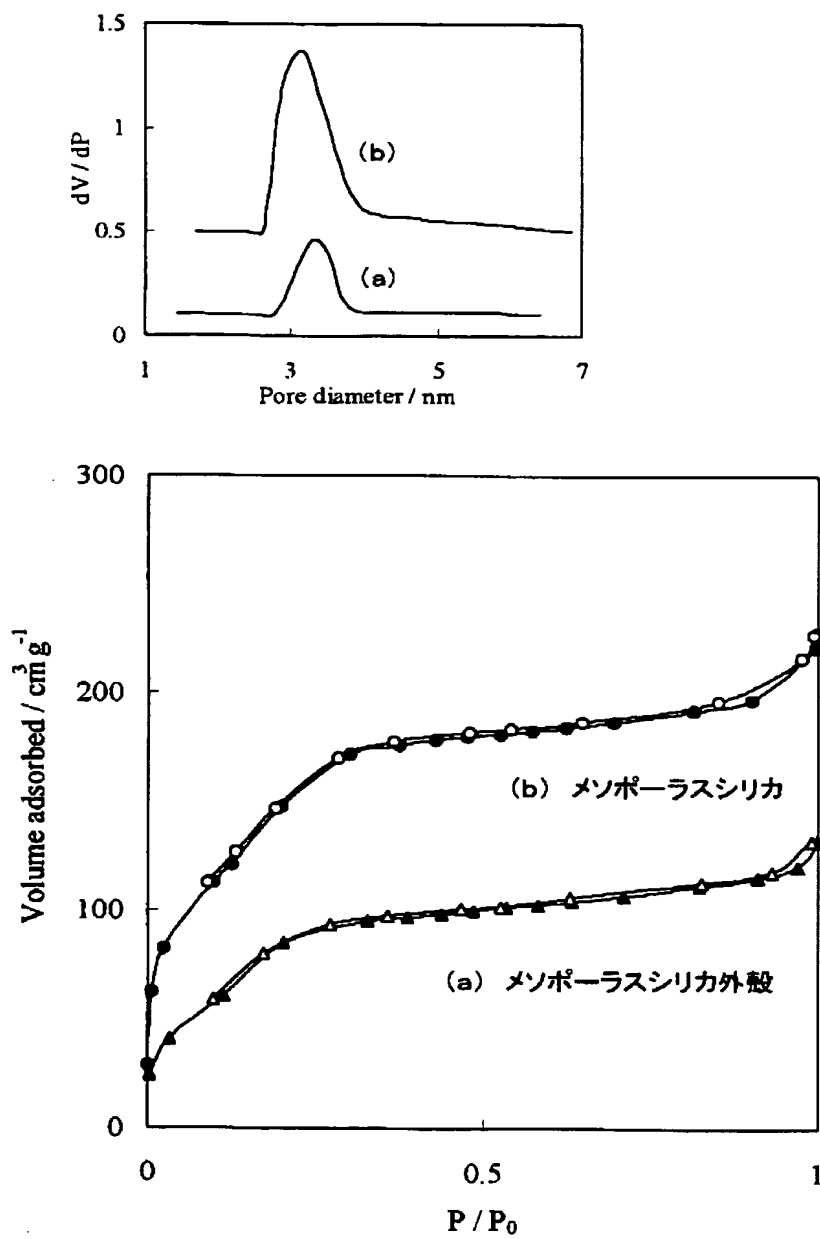


:

【図 2】

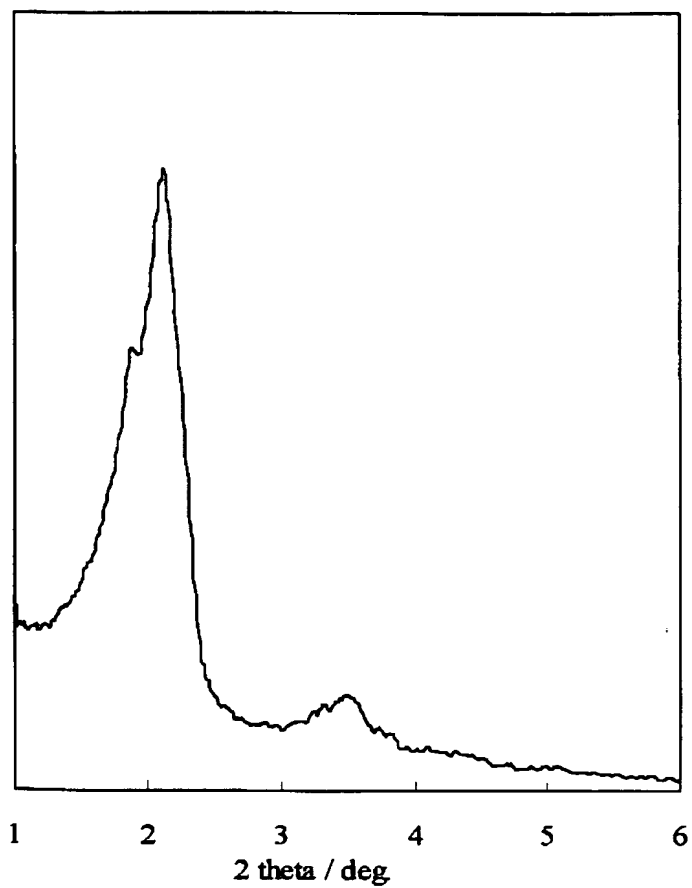


【図 3】

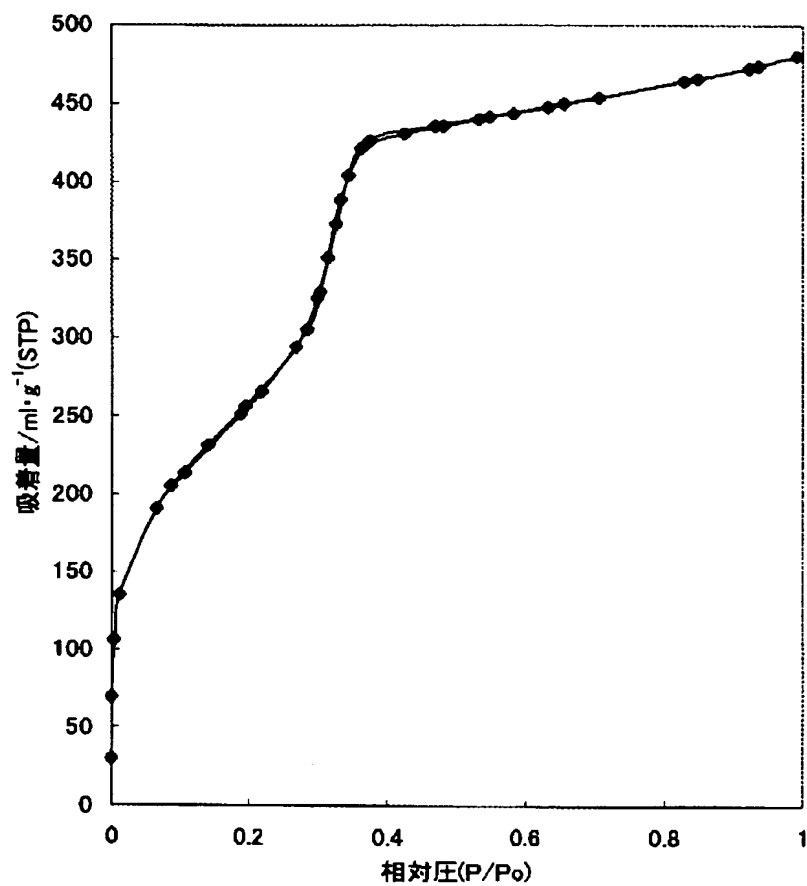


：

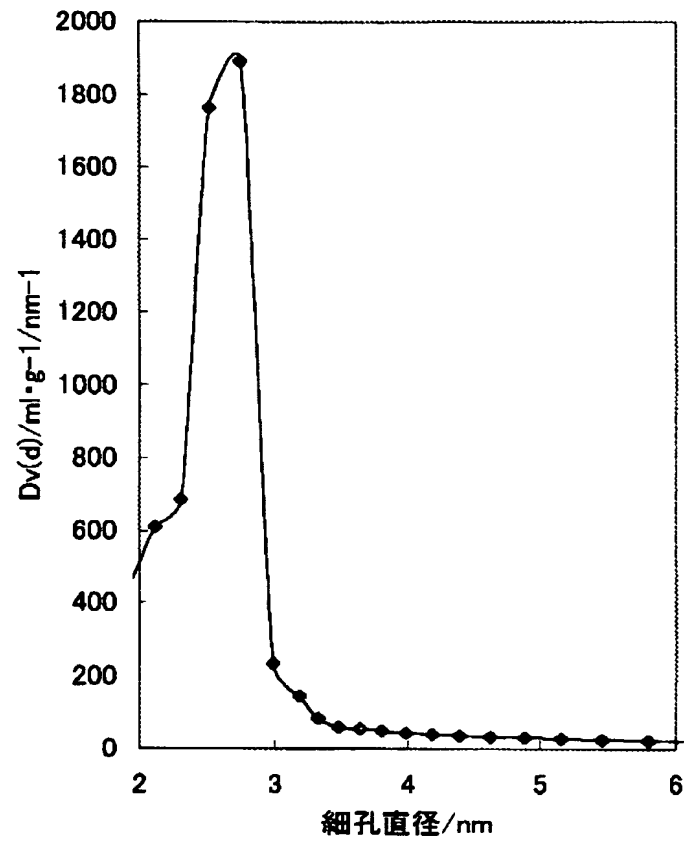
【図 4】



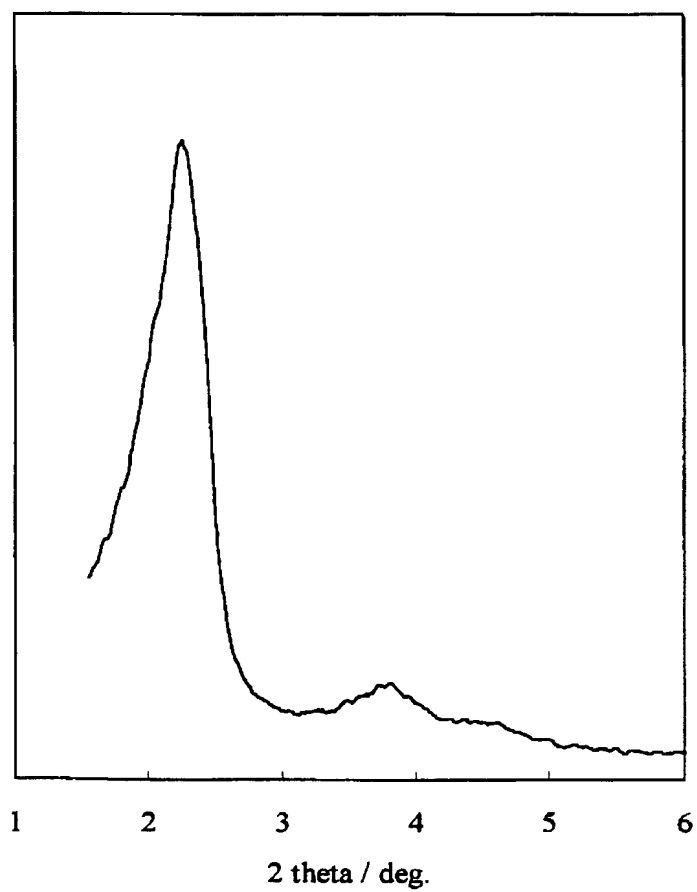
【図 5】



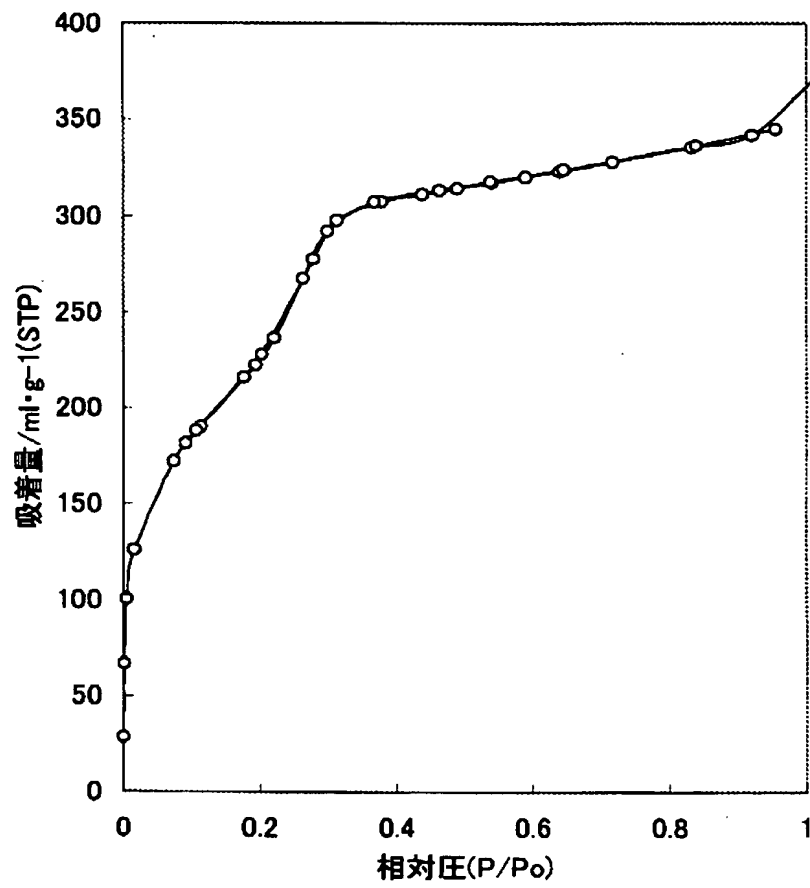
【図 6】



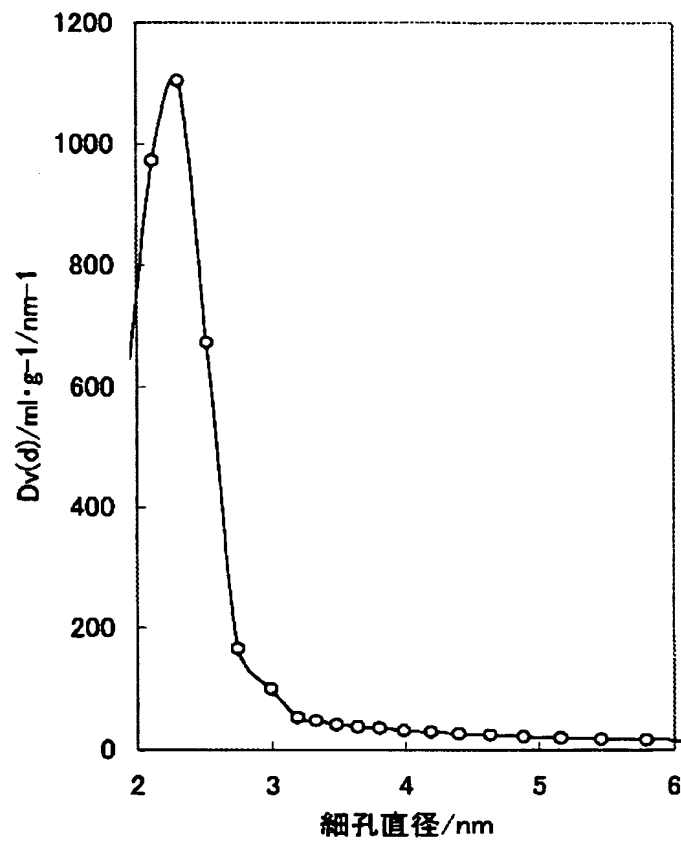
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 シリケートモノマーと親和性の著しく低いアニオン界面活性剤ミセルによるメソポーラスシリカを合成すること。

【解決手段】 (A) アニオン界面活性剤、(B) シリケートモノマーおよび (C) 塩基性シランを水またはこれと相溶性のある有機溶媒と水との混合溶媒中で混合して均一な大きさのメソ細孔を有するメソポーラスシリカ複合体を得、このメソポーラスシリカ複合体を酸性水溶液または水と相溶性のある有機溶媒あるいはその水溶液で洗浄して成分 (A) のアニオン界面活性剤を除去して該メソポーラスシリカ複合体の構造をテンプレートとするメソポーラスシリカ外殻を得、そしてメソポーラスシリカ複合体またはメソポーラスシリカ外殻を焼成することで目的とするメソポーラスシリカを得る。

【選択図】 図 1

特願 2 0 ' 0 3 - ' 1 4 4 1 8 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 0 6 6]

1 . 変更年月日

1 9 9 1 年 7 月 2 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区京橋 1 丁目 1 5 番 1 号

氏 名

味の素株式会社